

⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 36 041 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
B 01 D 53/94
F 01 N 3/18

② Aktenzeichen: 196 36 041.2
② Anmeldetag: 5. 9. 96
③ Offenlegungstag: 12. 3. 98

②

DE 196 36 041 A 1

⑦① Anmelder:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

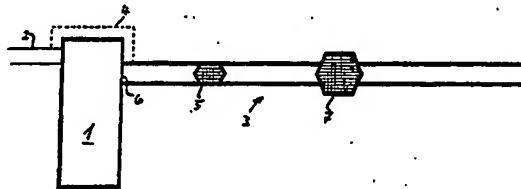
⑦② Erfinder:
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	195 38 882 A1
EP	07 32 485 A2
EP	05 81 279 A2
EP	05 33 460 A1
EP	04 98 526 A1

⑤④ Abgasreinigungsverfahren einer Dieselmotorkraftmaschine

⑤⑦ Bei Dieselmotorkraftmaschinen ist der Einsatz eines NO_x-Speichers im Abgas zwar möglich, aber verhältnismäßig ineffizient, da der NO_x-Speicher bei einer hohen Raumgeschwindigkeit und einer hohen Abgastemperatur zum Teil von dem gespeicherten NO_x ohne Reduktion desselben wieder freigespült wird. Durch Einsatz eines NO zu NO₂-Konverters zwischen dem NO_x-Speicher und dem Abgasaustritt der Dieselmotorkraftmaschine wird erreicht, daß der NO_x-Speicher auch bei hohen Temperaturen und einer hohen Raumgeschwindigkeit sein NO_x-Speichervermögen behält. Der Konverter ist ein hochplatinbeladener Oxidationskatalysator mit einem Volumen von ca. 15% des Hubraums des Dieselmotors.



DE 196 36 041 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Abgasreinigungsverfahren für eine selbstzündende Brennkraftmaschine gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie eine selbstzündende Brennkraftmaschine gemäß Anspruch 22.

Aus der US 4,755,499 ist die reversible Speicherung von Stickoxiden und Schwefeloxiden z. B. aus Abgasen von Kraftfahrzeugen bekannt, wobei der Absorber durch Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre regeneriert wird. Hierbei tritt gleichzeitig eine Reduktion der Stickoxide ein.

Ein solcher Speicherkatalysator ist in der EP 0 580 389 A für den Einsatz bei Kraftfahrzeugen näher beschrieben, wobei auch hier hohe Temperaturen (über 500°C) für die Regeneration des Absorbers notwendig sind. Hierdurch ist der Einsatz des Speicherkatalysators nur bei Kraftfahrzeugen möglich, die eine hohe Abgastemperatur haben, d. h. insbesondere bei Kraftfahrzeugen mit einem Otto-Motor. Jedoch ist auch hier der Einsatz nur bedingt möglich, da unter bestimmten Betriebsbedingungen der Verbrennungskraftmaschine, wie sie beispielsweise im Stadtverkehr gegeben sind, durch die Beschleunigungsphasen ein hoher Stickoxid- ausstoß erfolgt, nicht jedoch eine hohe Temperatur erreicht wird, die für die Regeneration des Absorbers, insbesondere von Schwefeloxiden, erforderlich ist.

Aus der EP 0 560 991 A ist ein Ottomotor mit einem Speicherkatalysator sowie je einem vor- und nachgeschalteten Dreiwegekatalysator bekannt. Durch die motornahe Anordnung des dem Absorber vorgeschalteten Dreiwegekatalysators heizt sich dieser nach einem Kaltstart des Ottomotors sehr schnell auf, so daß er frühzeitig seine katalytische Aktivität erreicht. Nach Erreichen seiner katalytischen Aktivität setzt der vorgeschaltete Dreiwegekatalysator die während der Warmlaufphase der Ottobrennkraftmaschine vermehrt vorliegenden HC und CO um, wobei gleichzeitig NOx reduziert wird. Hierdurch wird erreicht, daß während einer Warmlaufphase der Ottobrennkraftmaschine eine NOx-Reduktion im Abgas stattfindet, obwohl der NOx-Speicher noch nicht die für die Speicherung von NOx notwendige Temperatur erreicht hat. Diese Anordnung und Verfahrensweise ist nur bei Otto-Motoren sinnvoll, da Dieselmotoren auch während der Warmlaufphase nicht genügend CO und HC emittieren, um den NOx-Anteil der Abgase genügend zu reduzieren. Abgesehen von der besseren Abgasreinigung während der Warmlaufphase zeigt der Otto-Motor mit Vorkatalysator keine verbesserte NOx-Reduktion. Des weiteren sind aus dieser Veröffentlichung zwei Verfahren zur NOx-Reduktion bei Dieselmotoren bekannt, die zum einen auf einer Drosselung der Luftzufuhr zu der Dieselmotorkraftmaschine und zum anderen auf einer Kraftstoffeindüsung beruhen. Dieselmotorkraftmaschinen, die mit solchen NOx-Speichern ausgerüstet sind, zeigen jedoch bei höheren Abgastemperaturen eine deutliche Abnahme der NOx-Speicherung im NOx-Speicher.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen für den Einsatz mit Dieselmotorkraftmaschinen geeigneten Absorber für Stickoxide sowie ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit denen insgesamt eine hohe NOx-Reduktion möglich sein soll.

Bei dem eingangs beschriebenen Verfahren wird diese Aufgabe gelöst mit den kennzeichnenden Maßnahmen des Anspruchs 1, hinsichtlich der Brennkraftmaschine wird die Aufgabe gelöst mit den Merkmalen ge-

maß Anspruch 22.

Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Ausführungsformen, mit denen insbesondere auch bei sehr niedrigen Abgastemperaturen, wie sie beispielsweise bei diekeinspritzenden Verbrennungskraftmaschinen vorliegen, ein früher Einsatz der Absorberfunktion nach einem Kaltstart möglich ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Abgasverfahren an einer selbstzündenden Brennkraftmaschine (Dieselmotorkraftmaschine) werden die Abgase der Brennkraftmaschine einem NOx-Speicher zugeführt, der unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus dem zugeführten Abgas speichert. Die ersten Betriebsbedingungen sind insbesondere solche, bei denen im Abgas nettooxidierende Bedingungen ($\lambda > 1$ und insbesondere $\lambda > 1,1$) vorliegen, wobei die Temperatur des Abgasstroms oberhalb 150°C und insbesondere oberhalb 200°C liegen soll. Unter zweiten Betriebsbedingungen, die von den ersten Betriebsbedingungen unterschiedlich sind, gibt der NOx-Speicher das gespeicherte NOx wieder ab, wobei dieses insbesondere unmittelbar bzw. sofort reduziert wird. Die zweiten Betriebsbedingungen sind insbesondere solche, bei denen das Abgas eine für die Reduktion der gespeicherten Stickoxide ausreichende Menge an Reduktionsmittel mit sich führt. Dies ist insbesondere bei einem λ (stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis) $\geq 1,05$ und insbesondere $\lambda \geq 1,0$ der Fall. Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß die NOx-Reduzierung erheblich gesteigert werden kann, wenn dem NOx-Speicher stromaufwärts im Abgasstrom ein Konverter vorgeschaltet wird, der bei einer Temperatur $\geq 230^\circ\text{C}$ mindestens 50% des im Abgasstrom enthaltenen NO zur NO₂ umsetzt. Vorzugsweise erreicht der Konverter diesen Umsetzungsgrad bereits bei einer Temperatur $\geq 200^\circ\text{C}$ und insbesondere bei der Temperatur $\geq 180^\circ\text{C}$. Üblicherweise erreichen solche Konverter eine mindestens 90-%ige Umsetzung des NO bei einer Temperatur $\geq 250^\circ\text{C}$.

Alternativ, aber insbesondere zusätzlich wird mit dem Konverter ein in den Abgasen der Dieselmotorkraftmaschine vorliegendes NO₂/NO-Verhältnis vergrößert, wodurch dem nachfolgenden Speicher insbesondere in der Warmlaufphase der Dieselmotorkraftmaschine weniger NO zugeführt wird.

Für solche NOx-Behandlungen eignen sich alle Verfahren, die eine Vergrößerung des NO₂-Anteils an den Stickoxiden bewirken, beispielsweise elektrische Entladungen im Abgassystem, bevorzugt Barriereentladungen, sowie katalytische Verfahren, insbesondere Oxidationskatalysatoren. Unter diesen sind insbesondere Oxidationskatalysatoren mit einem Element der Platingruppe und hier wiederum Platin selbst besonders bevorzugt. Solche Katalysatoren sind prinzipiell als Abgasnachbehandlungskatalysatoren für Dieselmotorkraftmaschinen bekannt.

Im Gegensatz zum Einsatz eines dem NOx-Speicher vorgeschalteten Dreiwegekatalysators in Ottomotoren ist es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Abgasreinigung von Dieselmotorkraftmaschinen nicht notwendig, daß dem Konverter Reduktionsmittel für die Stickoxidreduktion zugeführt werden müssen, wobei die minimalen Mengen an CO und HC, die in den Dieselabgasen vorliegen, nicht schädlich sind. Das erfindungsgemäße Verfahren beruht vielmehr darauf, daß durch das Anströmen des NOx-Speichers mit NO-armem aber NO₂-reichem Abgas die Physisorption (Adsorption) von NO bei relativ niedrigen Temperaturen des NOx-Speichers, d. h. insbesondere bei Temperaturen $\leq 200^\circ\text{C}$

und besonders bei Temperaturen $\leq 180^\circ\text{C}$ gemindert wird. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß das NO eine teilweise Blockade des NOx-Speichers bewirkt, indem die Chemisorption (Absorption) von NO₂ durch das angelagerte NO gemindert wird. Durch den dem NOx-Speicher vorgeschalteten Konverter wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, daß die bei Dieselmotoren beim Kaltstart vorliegende Physisorptionsphase von NO stark reduziert wird.

Die erfindungsgemäße deutliche NOx-Reduktion im von der Dieselmotorkraftmaschine an die Umgebung abgegebenen Abgas wird vermutlich durch folgenden Reaktionsablauf erreicht:

- ab ca. 150°C absorbiert der NOx-Speicher NO₂;
- bis ca. 180°C lagert der NOx-Speicher NO ein;
- ab ca. 200°C erfolgt am NOx-Speicher eine Oxidation von NO zu NO₂, sofern der NOx-Speicher eine Edelmetallbeschichtung (Platin) hat;
- die NO-Einlagerung blockiert die NO₂-Speicherung, wodurch, insbesondere bei hohen Raumgeschwindigkeiten, die NOx-Speicherfähigkeit des NOx-Speichers nachläßt;
- bei Temperaturen oberhalb ca. 250°C erfolgt eine Desorption von NO, ggf. unter Oxidation des NO zu NO₂, wobei ein beträchtlicher Teil des desorbierten NOx wegen der teilweisen Blockierung des Speichers nicht sofort wieder als NO₂ eingespeichert werden kann und ins Freie emittiert wird;
- der motornah angeordnete Konverter erreicht schnell seine NO zu NO₂-Konvertierungstemperatur von ca. 200°C , bevor der NOx-Speicher seine NO-Einlagerungstemperatur erreicht, hierdurch wird dem NOx-Speicher nahezu kein NO zugeführt in der Phase, in der der NOx-Speicher NO zwar anlagern aber nicht zu NO₂ umsetzen kann.

Auf Grund der anderen Arbeitsweise von Otto-Motoren tritt hier das erfindungsgemäß beschriebene Problem nicht auf.

Die angegebenen Temperaturen können je nach Ausführung des NOx-Speichers um 20 bis 50 K oder mehr abweichen. Die Temperaturen beziehen sich bei der beispielhaften Reaktionsfolge auf jeweils mindestens 50% Umsetzung bzw. Speicherung.

Erfindungsgemäß wird also durch eine Vermeidung von NO-Einlagerung in den NOx-Speicher der Ausstoß von NOx vermindert. Dies zeigt sich beispielsweise in einem MVEG-Test mit einem direkt einspritzenden Dieselmotor mit 66 kW Leistung bei 1,9 l Hubraum. Hier kommt es ohne Einsatz eines NO/NO₂-Konverters zu einer starken Desorption im ersten Teil des EUDC-Abschnitts, mit Vorkatalysator tritt dieser Effekt nicht auf. Durch die Verlagerung der NO-Oxidation auf den Vorkatalysator wird am NOx-Speicher bei höheren Temperaturen und Raumgeschwindigkeiten außerdem eine höhere NOx(NO₂)-Speicherrate erzielt, da an dem NOx-Speicher nicht mehr zusätzlich zu der vergleichweisen tragen Sorptionsreaktion auch noch die Oxidation von NO zu NO₂ erfolgen muß.

Erfindungsgemäß ist der Konverter nahe am Abgasaustritt der Dieselmotorkraftmaschine angeordnet, d. h. vorteilhaft in einem Abstand ≤ 1 m und insbesondere in einem Abstand ≤ 70 cm.

Besonders vorteilhaft ist der Konverter als Metallkonverter ausgeführt, d. h. der Träger für die katalytisch wirksame Schicht wird aus einer Metallfolie hergestellt. Bevorzugt wird hierbei eine Metallfolie mit einer Dicke

von ≤ 50 μm und insbesondere mit einer Dicke $v_n \leq 40$ μm eingesetzt, wodurch ein besonders schnelles Aufheizen des Konverters auf seine Betriebstemperatur gewährleistet ist. Außerdem hat es sich erfindungsgemäß herausgestellt, daß der Konverter vorzugsweise ein Gesamtvolumen von 10 bis 25% und insbesondere von 15 bis 20% des Motorhubraums der Dieselmotorkraftmaschine aufweist, da sich bei diesem Verhältnis optimale NOx-Reinigungswerte erzielen lassen. Weiterhin hat der Konverter vorzugsweise eine Platinbeladung von ≥ 60 g/ft³. Diese Dimensionierung des Konverters ist deutlich unterschiedlich zu den üblicherweise bei Dieselmotorkraftmaschinen im Abgasstrom eingesetzten Oxidationskatalysatoren, die üblicherweise eine Platinbeladung von deutlich weniger als 50 g/ft³ auf Keramikträgern haben. Der Absorptionsspeicher hat hingegen vorteilhaft eine niedrigere Platinbeladung, d. h. insbesondere mit ≤ 50 g/ft³ Platin.

Wie schon ausgeführt, eignet sich die Erfindung insbesondere zum Einsatz bei direkteinspritzenden Dieselmotorkraftmaschinen, da bei deren Abgastemperaturen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die höchste Reinigungswirkung erzielt wird.

Erfindungsgemäß können die üblichen absorbierenden Materialien eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der US 4,755,499, aber auch in der EP 0 580 389 A oder WO 94/04258 beschrieben sind. All diesen Speichermaterialien ist gemeinsam, daß sie eine erhöhte Arbeitstemperatur haben, wobei insbesondere beim Regenerieren (insbesondere beim Entfernen der Schwefeloxide) eine noch höhere Temperatur erforderlich ist. Bei den meisten Speichermedien dieser Art werden Temperaturen im Bereich von 150°C bis 700°C , insbesondere Temperaturen oberhalb 300°C benötigt. Solche Temperaturen treten bei Kraftfahrzeugen mit Otto-Motoren üblicherweise auf, sind jedoch bei Dieselmotorkraftfahrzeugen und insbesondere bei direkteinspritzenden Dieselmotorkraftmaschinen verhältnismäßig selten.

Die bevorzugten NOx-Speichermaterialien zeichnen sich also dadurch aus, daß sie unter nettooxidierenden Bedingungen (stöchiometrischer Überschuß an Oxidationsmitteln), wie sie im Abgas von Dieselmotoren vorliegen, Stickoxide zwischenspeichern und bei einer Verringerung des Sauerstoffüberschusses reduzieren können. Hierzu sind die NOx-Speicherkatalysatoren üblicherweise auch edelmetallbeschichtet, insbesondere mit den üblichen Edelmetallbeschichtungen für Dreiwegkatalysatoren. Die Regeneration des mit NOx beladenen Speichermaterials erfolgt dann vorteilhaft bei $\lambda \leq 1$ in einer Regenerierphase.

Üblicherweise laufen an den NOx-Speicherkatalysatoren verschiedene Reaktionen nacheinander bis gleichzeitig ab, wobei die wichtigsten Reaktionen

- Oxidation des NO im Abgas zur NO₂
- Speicherung des NO₂ als Nitrat
- Zersetzung des Nitrats
- Reduktion des zurückgebildeten NO₂ zu Stickstoff und Sauerstoff

sind.

Wie oben beschrieben, ist der Verlauf der Reaktionen unter anderem abhängig von der Temperatur des Katalysators, aber auch von der Konzentration der Reaktionspartner am aktiven Zentrum des Katalysators und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Mit verschiedenen Faktoren, die miteinander kombinierbar sind, ist es auch mit nur geringem Aufwand

möglich, den Abgasabsorber zu optimieren, insbesondere für direkteinspritzende Dieselmotoren. Die wesentlichen Merkmale sind hierbei:

- Verringerung der Wandstärke des Trägerkörpers, auf dem die Absorptionsschicht aufgebracht ist auf $\leq 160 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 140 \mu\text{m}$;
- Verwendung von Metallträgern, vorteilhaft mit einer Wandstärke $\leq 50 \mu\text{m}$, vorzugsweise $\leq 40 \mu\text{m}$ und insbesondere $\leq 30 \mu\text{m}$; und/oder
- Heizen des Absorbers auf eine Temperatur oberhalb der Temperatur des Abgasstromes.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Verwendung dünnwandiger keramischer Träger für die Absorptionsschicht, d. h. insbesondere von Trägerkörpern mit einer Wandstärke $\leq 0,14 \text{ mm}$, nicht nur ein schnellerer Temperaturanstieg der Absorptionsschicht möglich ist, sondern auch eine dickere Absorptionsschicht eingesetzt werden kann. Hierdurch wird zweierlei erreicht: zum einen können auch kurze Hochtemperaturphasen zum Regenerieren ausgenutzt werden, da die Speicherschicht schneller die höhere Temperatur annimmt, und zum anderen kann durch Auftragen einer dickeren Absorptionsschicht eine höhere Speicherkapazität erreicht werden, so daß über die längere Speicherkapazität des Absorbers beim Betrieb der Verbrennungskraftmaschine eine längere Zeitspanne verstreichen kann, bis der Speicher zu regenerieren ist, so daß trotz der seltener auftretenden Temperaturspitzen im Abgasstrom von verbrauchsoptimierten Verbrennungskraftmaschinen kein Durchschlagen des Speichers (Erreichen der Sättigungsgrenze) erfolgt.

Insbesondere Absorber mit einem Trägerkörper aus Metallfolie sind geeignet, wobei die Metallfolie vorteilhaft noch als Widerstandsheizung geschaltet werden kann, so daß auch bei niedrigen Abgastemperaturen der Absorber auf die notwendige Regenerationstemperatur durch Leiten eines elektrischen Stromes durch den Metallträgerkörper gebracht werden kann. Außerdem lassen sich bei der Verwendung eines Metallträgerkörpers die Kanäle, die mit der Absorptionsschicht beschichtet sind, unterschiedlich gestalten, so daß beispielsweise eine Verwirbelung (turbulente Strömung) des Abgasstromes in den Kanälen gezielt einstellbar ist.

Für die Erzielung besonders guter Umsätze hat die Absorptionsschicht eine vergrößerte Oberfläche von mindestens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mindestens $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Vorteilhaft hat die Absorptionsschicht vorzugsweise ein Porenvolumen von mindestens $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ und insbesondere mindestens $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, wobei auch eine bimodale Porengrößenverteilung geeignet ist mit Mikroporen und Makroporen. Dies wird beispielsweise durch die Wahl einer bestimmten Partikelgröße für die Bildung der Absorberoberfläche erreicht, wobei auch Mischungen oder bestimmte Verteilungen unterschiedlicher Partikelgrößen geeignet sind.

Als Absorptionsoberfläche eignet sich insbesondere γ -Aluminiumoxid, das mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden und/oder Lanthan beladen ist. Auch Kupfer und Mangan sind geeignete Elemente. Die Elemente liegen üblicherweise als Oxid, aber auch als Carbonat oder Nitrat vor, wobei die Speicherwirkung durch Bildung entsprechender Nitrats und Sulfate erzielt wird, die dann unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen wieder zu Oxiden oder Carbonaten überführt werden. Hierdurch ist es möglich, NO_x und/

oder SO_x insbesondere aus einem Abgas, das mindestens 1% Sauerstoff enthält, zu absorbieren.

Wie beschrieben, werden die absorbierten Stoffe insbesondere durch erhöhte Temperaturen und in reduzierender Atmosphäre wieder freigesetzt. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn im Abgas die Sauerstoffkonzentration ermittelt wird, wobei dann die Sauerstoffkonzentration oder eine mit der Sauerstoffkonzentration in bekannter Beziehung stehende Größe zur Steuerung des Absorptions- bzw. Desorptionsvorganges herangezogen werden kann. Entsprechendes gilt auch für die Temperatur des Abgasstroms, wobei entscheidend die Temperatur der Absorptionsschicht ist, die unmittelbar oder mittelbar bestimmt wird. So kann die Temperatur beispielsweise durch Messung der Temperatur des Abgasstroms bzw. des Trägerkörpers gemessen werden; auch eine Temperaturbestimmung über ein Kennfeld der Verbrennungskraftmaschine ist möglich.

Vorzugsweise werden die Absorptionsschichten in einer Dicke von mindestens $50 \mu\text{m}$, insbesondere mindestens $70 \mu\text{m}$ und besonders vorteilhaft mindestens $90 \mu\text{m}$ hergestellt (durchschnittliche Schichtdicke eines Querschnitts; Werte gelten für Keramik, bei Metall gelten die halben Werte) wobei sich diese Schichtdicke der Absorptionsschicht über vorzugsweise mindestens 50% und insbesondere mindestens 80% des Absorbers erstreckt. Solche Schichtdicken ermöglichen gegenüber den herkömmlichen Absorbern eine höhere Speicherkapazität und damit die oben beschriebenen längeren Intervalle bis zur Regeneration.

Da für die Freisetzung und Umsetzung des NO_x aus dem Speicher und die Freisetzung der Schwefeloxide aus dem Speicher unterschiedliche Temperaturen notwendig sind (beim letzteren höhere), kann außerdem so verfahren werden, daß eine Desorption der Schwefeloxide (die insbesondere als Sulfat vorliegen) in größeren Zeitspannen bzw. bei Bedarf vorgenommen wird, so daß der Speicher nur gelegentlich auf die hohen Temperaturen erhitzt wird, die für eine Desorption der Schwefeloxide notwendig sind. Auch hierdurch wird einer frühzeitigen Alterung des Speichers entgegengewirkt, so daß eine besonders gute Langzeitstabilität des Absorbers erreicht wird.

Die mit zur Erfindung gehörende Dieselmotorkraftmaschine mit einer Abgasreinigung enthält vorteilhaft die oben beschriebenen Merkmale.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und Zeichnungen näher beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Dieselmotorkraftmaschine mit Abgasreinigung; und

Fig. 2 ein NO_x -Speicherverhalten mit und ohne Konverter.

Die in Fig. 1 dargestellte Brennkraftmaschine 1 (1,9 l, 4 Zyl., Dieseldirekteinspritzer, 66 kW) hat einen Lufteinlaßkanal 2 und eine Abgasanlage 3. Von der Abgasanlage 3 führt eine Abgasrückführungsleitung 4 zu dem Lufteinlaß 2, mittels der insgesamt eine Reduzierung der NO_x -Rohemissionen erfolgt.

In der Abgasanlage 3 ist motornah ein Konverter 5 angeordnet, der ein Volumen von 15% des Hubraums der Dieselmotorkraftmaschine 1 hat. Der Abstand zwischen dem Abgasauslaß 6 und dem Konverter 5 beträgt ca. 20 cm. Außerdem ist in der Abgasanlage 3 ca. 70 cm nach dem Konverter 5 ein üblicher NO_x -Speicherkatalysator 7 angeordnet, nach dem die Abgase ins Freie gelangen.

Der Konverter 5 hat einen Metallfolienträgerkörper,

auf dem ein γ -Aluminiumoxid-washcoat mit einer Platinbeladung von 70 g/ft^3 aufgetragen ist. Der NOx-Speicherkatalysator ist aus einem wabenförmigen Keramikträger aufgebaut, auf dem ein γ -Aluminiumoxid-washcoat mit Barium, Lanthan und Natrium aufgebracht ist. Außerdem hat der Speicherkatalysator-washcoat eine Platinbeladung von 46 g/ft^3 .

In Fig. 2 ist das NOx-Speicherverhalten des NOx-Speicherkatalysators 7 dargestellt, mit und ohne Einsatz des Konverters 5. Das Speichervermögen wurde im MVEG-Test aufgenommen. Hierbei zeigt es sich, daß das NOx-Speicherverhalten des Speicherkatalysators 7 über ca. $\frac{2}{3}$ der Testzeit ohne Einsatz des Konverters 5 leicht höher liegt als mit Einsatz des Konverters, was der NO-Adsorption des NOx-Speicherkatalysators zuzuschreiben ist. Sobald jedoch in dem Test höhere Abgastemperaturen erreicht werden, zeigt der Speicherkatalysator 7 eine Stagnation 8 bei der NOx-Speicherung. Diese Stagnation 8 liegt vermutlich in einer Blockierung der NO₂-Adsorption bei verhältnismäßig hohen Raumgeschwindigkeiten durch adsorbiertes NO. Bei einem weiteren Anstieg der NOx-Speicherkatalysatortemperatur und einem weiteren Anstieg der Raumgeschwindigkeit der Abgase kommt es zu einem starken Einbruch des NOx-Speicherverhaltens resultierend in einer Abnahme 9 des gespeicherten NOx. Dies kann vermutlich einer Desorption von NO zugeschrieben werden, das dann bei den hohen Raumgeschwindigkeiten und aufgrund der noch vorliegenden Speicherblockierung durch noch angelagertes NO nicht mehr zu NO₂ oxidiert und eingelagert werden kann.

Durch Einsatz des Vorkatalysators 5 erhält man auch bei hohen Abgastemperaturen und hohen Raumgeschwindigkeiten eine Zunahme der NOx-Speicherung.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsverfahren bei einer selbstzündenden Brennkraftmaschine, bei dem die Abgase der selbstzündenden Brennkraftmaschine einem NOx-Speicher zugeführt werden, der geeignet ist, unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus dem zugeführten Abgas zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder freigesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas, bevor es dem NOx-Speicher unter den ersten Betriebsbedingungen zugeführt wird, durch einen Konverter geleitet wird, in dem ein in den Abgasen vorliegendes NO₂/NO-Verhältnis vergrößert wird und/oder in dem bei einer Temperatur $\geq 230^\circ\text{C}$ mindestens 50% des im Abgas enthaltenen und mit dem Abgas in den Konverter geführten NO zu NO₂ umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Konverter ein Oxidationskatalysator, insbesondere ein platinhaltiger Katalysator eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter eine Platinbeladung von $\geq 60 \text{ g/ft}^3$ hat.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter nahe am Abgasaustritt der selbstzündenden Brennkraftmaschine, insbesondere in einem Abstand $\leq 1 \text{ m}$ angeordnet ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduk-

tion des gespeicherten NOx bei einem $\lambda \leq 1,05$ erfolgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter einen Metallträgerkörper hat.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallträgerkörper aus einer Metallfolie mit einer Dicke $\leq 50 \mu\text{m}$ aufgebaut ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter ein Gesamtvolumen von 10 bis 25% des Hubraums der selbstzündenden Brennkraftmaschine hat.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die selbstzündende Brennkraftmaschine ein direkteinspritzender Dieselmotor ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter während einer Warmlaufphase der selbstzündenden Brennkraftmaschine eine Umsatzrate von NO zu NO₂ von mindestens 50% erreicht, bevor der NOx-Speicher eine Temperatur erreicht hat, bei der er unter den ersten Betriebsbedingungen den NO₂-Gehalt des dem NOx-Speicher zugeführten Abgases um mindestens 75%, insbesondere um mindestens 50%, vermindert.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher eine vergrößerte Oberfläche von mindestens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mindestens $40 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders vorteilhaft mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$ hat, bezogen auf die von dem Abgasstrom erreichbare speichernde Masse.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher ein Aluminiumoxid, insbesondere γ -Aluminiumoxid enthält.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden, Lanthan, Titan, Kupfer und/oder Mangan enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher mindestens eines der Elemente Barium, Natrium, Kalium enthält.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und SOx aus dem Abgas bei Sauerstoffüberschuß absorbiert.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und/oder SOx in einer reduzierten Atmosphäre und/oder bei niedriger Sauerstoffkonzentration freisetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Sauerstoffkonzentrations-Bestimmungseinrichtung, die die Sauerstoffkonzentration bzw. eine die Sauerstoffkonzentration enthaltende Größe ermittelt, vorgesehen ist, die die Sauerstoffkonzentration bzw. die diese enthaltende Größe als eine Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die ein Beladen bzw. Entladen des NOx-Speichers veranlaßt.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der NOx-Speicher NOx und/oder SOx bei erhöhter Temperatur freisetzt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, gekennzeichnet, durch eine Temperatur-Bestimmungseinrichtung, die die Temperatur bzw. ein die Temperatur enthaltende Größe des Gasstroms und/ der des NOx-Speichers ermittelt und die die Temperatur bzw. die diese enthaltende Größe als Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die ein Beladen bzw. Entladen des NOx-Speichers veranlaßt. 5
20. Verfahren nach Anspruch 17 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung die Sauerstoffkonzentration und die Temperatur bzw. die diese enthaltenden Größen als Eingangsgrößen hat. 10
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem NOx-Speicher ein Oxidationskatalysator, insbesondere ein Dreiwegekatalysator als eigenständige Einheit nachgeschaltet ist. 15
22. Selbstzündende Brennkraftmaschine mit einer Abgasanlage, die einen NOx-Speicher enthält, der geeignet ist unter ersten Betriebsbedingungen NOx aus einem zugeführten Abgas der selbstzündenden Brennkraftmaschine zu speichern und aus dem unter zweiten Betriebsbedingungen das gespeicherte NOx zur Reduktion desselben wieder freisetzbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem NOx-Speicher und einem Abgasauslaß der Brennkraftmaschine ein Konverter angeordnet ist, der ein Gesamtvolumen im Bereich von 10 bis 25% des Hubraums der Brennkraftmaschine hat, und daß der Konverter mit mindestens 60 g/ft³ Platin belegt ist. 25 30
23. Selbstzündende Brennkraftmaschine nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Konverter einen Metallträgerkörper hat.
24. Selbstzündende Brennkraftmaschine nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein direkteinspritzender Dieselmotor ist. 35

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

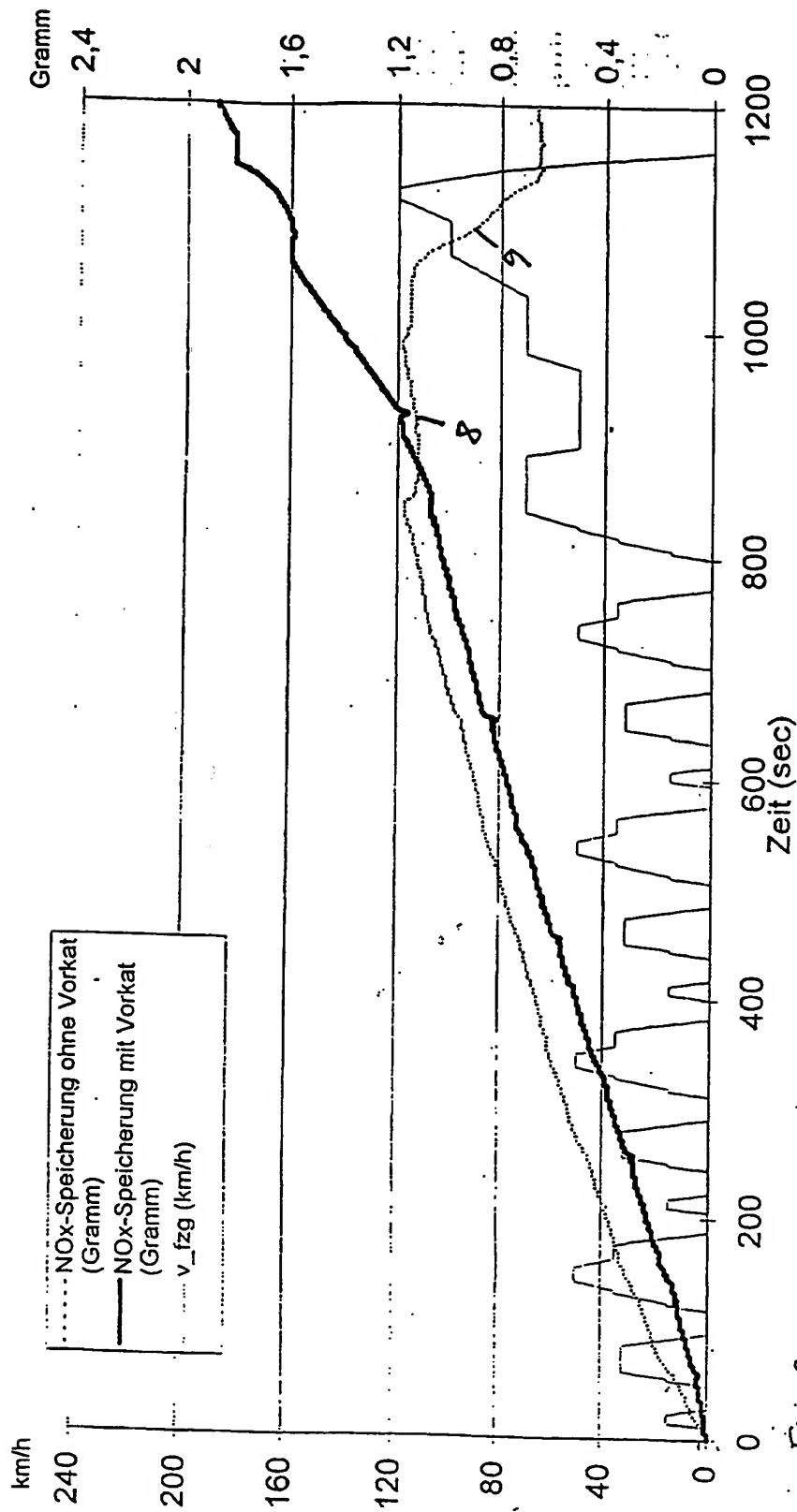


Fig. 2

Nummer:
Int. Cl.⁶:
Offenlegungstag:

DE 196 36 041 A1
B 01 D 53/94
12. März 1998

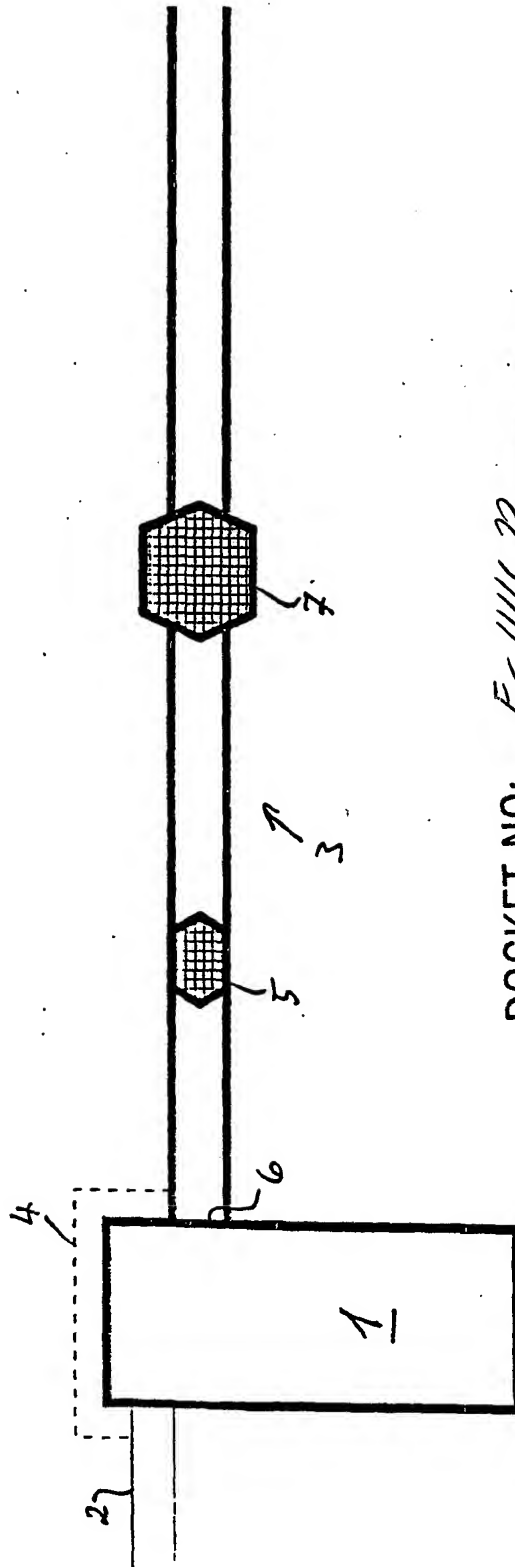


Fig. 1

DOCKET NO: E-44422
SERIAL NO: 10/014265
APPLICANT: Blick et al.
LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022
TEL. (954) 925-1100